

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 820 138

②① N° d'enregistrement national : **01 01214**

⑤① int Cl⁷ : C 08 L 25/10, C 09 K 3/16 // (C 08 L 25/10, 53:00,
77:00)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.01.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.08.02 Bulletin 02/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : BAUMERT MARTIN et LACROIX
CHRISTOPHE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ COMPOSITIONS DE POLYMERES STYRENIQUES ANTISTATIQUES.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition comprenant pour 100 parties en poids 99 à 60 parties d'un polymère styrénique (A), 1 à 40 parties de (B) + (C), (B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène - (C₂H₄-O) - (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères à blocs comprenant au moins un bloc polymérisé comprenant du styrène et au moins un bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle, (B) 1 (C) étant compris entre 2 et 10.

FR 2 820 138 - A1



COMPOSITIONS DE POLYMÈRES STYRENIQUES ANTISTATIQUES

□□□□□

L'invention concerne des compositions de polymères styréniques
5 antistatiques et plus précisément une composition comprenant un polymère styrénique (A), un copolymère (B) à blocs polyamides et blocs polyéthers comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène $-(C_2H_4-O)-$ et un compatibilisant (C).

Il s'agit de donner au polymère styrénique (A) des propriétés
10 antistatiques. La formation et la rétention de charges d'électricité statique à la surface de la plupart des matières plastiques sont connues. La présence d'électricité statique sur des films thermoplastiques conduit par exemple ces films à se coller les uns sur les autres rendant leur séparation difficile. La présence d'électricité statique sur des films d'emballage peut provoquer
15 l'accumulation de poussières sur les objets à emballer et ainsi gêner leur utilisation. Les résines styréniques telles que par exemple le polystyrène ou l'ABS sont utilisées pour faire des boîtiers d'ordinateurs, de téléphones, de téléviseurs, de photocopieurs ainsi que de nombreux objets. L'électricité statique provoque l'accumulation de poussières mais surtout peut aussi
20 endommager les microprocesseurs ou les constituants des circuits électroniques contenus dans ces objets. Pour ces applications, on cherche généralement des compositions à base de résine styrénique présentant une résistivité superficielle mesurée selon la norme IEC93 inférieure à $5.10^{13} \Omega/\square$ ou une résistivité volumique mesurée selon la norme IEC93 inférieure à
25 $5.10^{16} \Omega.cm$ (on choisit le type de résistivité en fonction de l'application, étant entendu que ces deux types de résistivité évoluent de toute façon dans le même sens). On considère en effet que de telles résistivités procurent des propriétés antistatiques suffisantes pour certaines applications dans le domaine des matériaux polymère en contact avec des composants
30 électroniques.

L'art antérieur a décrit des agents antistatiques tels que des surfactants ioniques du type amines ethoxylées ou sulfonates qu'on ajoute dans des polymères. Cependant les propriétés antistatiques des polymères dépendent de l'humidité ambiante et elles ne sont pas permanentes puisque
35 ces agents migrent à la surface des polymères et disparaissent. Il a alors été proposé comme agents antistatiques des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers hydrophiles, ces agents ont l'avantage de ne pas migrer et

donc de donner des propriétés antistatiques permanentes et de plus indépendantes de l'humidité ambiante.

La demande de brevet japonais JP 60 170 646 A publiée le 4 septembre 1985 décrit des compositions constituées de 0,01 à 50 parties de polyether bloc amide et de 100 parties de polystyrène, elles sont utiles pour faire des pièces de glissement et des pièces résistant à l'usure. Les propriétés antistatiques ne sont pas citées.

La demande de brevet EP 167 824 publiée le 15 janvier 1986 décrit des compositions similaires aux précédentes et selon une forme de l'invention le polystyrène peut être mélangé avec un polystyrène fonctionnalisé par un anhydride carboxylique insaturé. Ces compositions sont utiles pour faire des pièces injectées. Les propriétés antistatiques ne sont pas citées.

La demande de brevet japonais JP 60 023 435 A publiée le 6 février 1985 décrit des compositions antistatiques comprenant 5 à 80% de polyetheresteramide et 95 à 20% d'une résine thermoplastique choisie entre autres parmi le polystyrène, l'ABS et le PMMA, cette résine étant fonctionnalisée par l'acide acrylique ou l'anhydride maléique. La quantité de polyetheresteramide dans les exemples est de 30% en poids des compositions.

Le brevet EP 242 158 décrit des compositions antistatiques comprenant 1 à 40% de polyetheresteramide et 99 à 60% d'une résine thermoplastique choisie parmi les résines styréniques, le PPO et le polycarbonate. Selon une forme préférée les compositions comprennent aussi un polymère vinylique fonctionnalisé par un acide carboxylique pouvant être par exemple un polystyrène modifié par l'acide méthacrylique.

La demande de brevet internationale PCT/FR00/02140 enseigne l'utilisation de copolymères du styrène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, de copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, de copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, de copolymères blocs SBS ou SIS greffés par un acide carboxylique ou un anhydride d'acide carboxylique insaturé comme compatibilisant entre une résine styrénique et un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether.

Comme documents de l'art antérieur, on peut encore citer:

- EP 927727,
- J. Polym. Sci, Part C: Polym. Lett. (1989), 27(12), 481
- J. Polym. Sci, Part B, Polym. Phys. (1996), 34(7), 1289
- JAPS, (1995), 58(4), 753
- JP 04370156

- JP 04239045
- JP 02014232
- JP 11060855
- JP 11060856
- 5 - JP 09249780
- JP 08239530
- JP08143780

L'art antérieur montre soit des mélanges (i) de résine styrénique et de polyetheresteramide sans compatibilisant, soit des mélanges (ii) de
10 polyetheresteramide et de résine styrénique fonctionnalisée soit encore des mélanges (iii) de polyetheresteramide, de résine styrenique non fonctionnalisée et de résine styrénique fonctionnalisée.

Les mélanges (i) sont antistatiques si le polyetheresteramide est bien choisi mais ont de mauvaises propriétés mécaniques, en particulier
15 l'allongement à la rupture est très inférieur à celui de la résine styrénique seule. Quant aux mélanges (ii) et (iii) il est nécessaire de disposer d'une résine styrénique fonctionnalisée ce qui est compliqué et coûteux. Le but de l'invention est de rendre antistatique les résines styréniques ordinaires utilisées pour faire les objets cités plus haut, ces résines n'étant pas
20 fonctionnalisées. On a maintenant trouvé qu'en utilisant des compatibilisants particuliers on pouvait obtenir des compositions de résines styréniques comprenant une résine styrénique et un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther, ayant un excellent allongement à la rupture, une excellente contrainte à la rupture et une excellente résistance au choc (charpy entaillé),
25 comparé à la même composition sans compatibilisant.

La présente invention concerne une composition comprenant pour 100 parties en poids :

- 99 à 60 parties en poids d'un polymère styrénique (A),
- 1 à 40 parties en poids de (B) + (C),

30 (B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène $-(C_2H_4-O)-$, (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères à blocs comprenant au moins un bloc polymérisé comprenant du styrène et au moins un bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle, le rapport en masse
35 (B)/(C) étant compris entre 2 et 10.

A titre d'exemple de polymère styrénique (A) on peut citer le polystyrène, le polystyrène modifié par des élastomères, les copolymères statistiques ou à bloc du styrène et des diènes comme le butadiène, les

copolymères du styrène et de l'acrylonitrile (SAN), le SAN modifié par des élastomères en particulier l'ABS qu'on obtient par exemple par greffage (graft-polymérisation) de styrène et d'acrylonitrile sur un tronc de polybutadiène ou de copolymère butadiène-acrylonitrile, les mélanges de
5 SAN et d'ABS. Les élastomères mentionnés ci dessus peuvent être par exemple l'EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber ou élastomère éthylène-propylène), l'EPDM (abréviation d'éthylène-propylène-diène rubber ou élastomère éthylène-propylène-diène), le polybutadiène, le copolymère acrylonitrile-butadiène, le polyisoprène, le copolymère isoprène-acrylonitrile.
10 Notamment, A peut être un polystyrène choc comprenant une matrice de polystyrène entourant des nodules de caoutchouc généralement comprenant du polybutadiène.

Dans les polymères (A) qu'on vient de citer une partie du styrène peut être remplacée par des monomères insaturés copolymérisables avec le
15 styrène, à titre d'exemple on peut citer l'alpha-méthylstyrène et les esters (meth)acryliques. Dans ce cas, A peut comprendre un copolymère du styrène dont on peut citer les copolymères styrène-alpha-méthylstyrène, les copolymères styrène-chlorostyrène, les copolymères styrène-propylène, les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-isoprène, les
20 copolymères styrène-chlorure de vinyle, les copolymères styrène-acétate de vinyle, les copolymères styrène-acrylate d'alkyle (acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'octyle, de phényle), les copolymères styrène - méthacrylate d'alkyle (méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de phényle), les copolymères styrène - -chloroacrylate de méthyle et les
25 copolymères styrène - acrylonitrile - acrylate d'alkyle. Dans ces copolymères, la teneur en comonomères va généralement jusqu'à 20% en poids. La présente invention concerne aussi des polystyrènes metallocènes à haut point de fusion.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (A) était un mélange de
30 deux ou plusieurs des polymères précédents.

Le polymère styrénique A comprend de préférence plus de 50% en poids de styrène. Pour le cas où le polymère styrénique est le SAN, il contient de préférence plus de 75 % en poids de styrène.

Les polymères (B) à blocs polyamides et blocs polyéthers
35 résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.

2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques
5 avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.

3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques
avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier,
10 des polyétheresteramides. Les copolymères (B) sont avantageusement de ce type.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines
15 en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre M_n des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse M_n des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

20 Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un
25 alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

30 Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5
35 mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg).

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

Selon une première forme de l'invention Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acides alpha oméga aminocarboxyliques on peut citer l'acide aminoundecanoïque, à titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame, à titre d'exemple de diacide carboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide decanedioïque et l'acide dodecanedioïque, à titre d'exemple de diamine on peut citer l'hexaméthylène diamine. Avantageusement les blocs polyamides sont en polyamide12 ou en polyamide 6. La température de fusion de ces séquences polyamides qui est aussi celle du copolymère (B) est en général 10 à 15°C en dessous de celle du PA 12 ou du PA 6.

Selon la nature de (A) il peut être utile d'utiliser un copolymère (B) ayant une température de fusion moins élevée pour ne pas dégrader (A) pendant l'incorporation de (B), c'est ce qui fait l'objet des deuxième et troisième forme de l'invention ci dessous.

Selon une deuxième forme de l'invention les séquences polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de faible masse c'est-à-dire M_n de 400 à 1000. A titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique on peut citer l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophthalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide

sulphoisophthalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

5 A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame.

On évitera le caprolactame à moins de purifier le polyamide du caprolactame monomère qui y reste dissous.

Des séquences polyamides obtenues par condensation du lauryllactame en présence d'acide adipique ou d'acide dodécanedioïque et de
10 masse M_n 750 ont une température de fusion de 127 - 130°C.

Selon une troisième forme de l'invention les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha oméga aminocarboxylique, le lactame et
15 le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut.

La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être aryle et/ou cyclique saturée.

A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'1-aminoethylpipérazine, la bisaminopropylpipérazine, la
20 tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la decaméthylène diamine, la dodecaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

25 Dans les deuxième et troisième forme de l'invention les différents constituants de la séquence polyamide et leur proportion sont choisis pour obtenir une température de fusion inférieure à 150°C et avantageusement comprise entre 90 et 135°C. Des copolyamides à basse température de fusion sont décrits dans les brevets US 4 483 975, DE 3 730 504, US 5 459
30 230. On reprend les mêmes proportions des constituants pour les blocs polyamides de (B). (B) peut être aussi les copolymères décrits dans US 5 489 667.

Les blocs polyether peuvent représenter 5 à 85 % en poids de (B). Les blocs polyether peuvent contenir d'autres motifs que les motifs oxyde d'éthylène tels que par exemple de l'oxyde de propylène ou du
35 polytetrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytetraméthylène glycol). On peut aussi utiliser simultanément des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux

constitués de motifs oxyde de propylène et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycol appelés aussi polytetrahydrofurane. On utilise avantageusement des blocs PEG ou des blocs obtenus par oxyethylation de bisphenols, tels que par exemple le
5 bisphenol A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP 613 919. La quantité de blocs polyether dans (B) est avantageusement de 10 à 50% en poids de (B) et de préférence de 35 à 50%.

Les copolymères de l'invention peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther. En
10 pratique on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape.

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamide à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis
15 dans une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames ou des acides alpha oméga aminocarboxyliques, on ajoute un diacide carboxylique. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide carboxylique on l'utilise en excédent par rapport à la stoechiométrie des diamines. La réaction se fait
20 habituellement entre 180 et 300°C, de préférence 200 à 260°C la pression dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars, on la maintient environ 2 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à l'atmosphère puis on distille l'eau excédentaire par exemple une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on
25 ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formations de liaison ester et élimination d'eau ; On élimine le plus possible l'eau du
30 milieu réactionnel par distillation puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation de préférence sous un vide d'au moins 5 mm Hg (650 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple cette température peut être comprise
35 entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance

cible. Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

5 A titre d'exemple de dérivé on peut citer les tétraalcoxydes qui répondent à la formule générale $M(OR)_4$, dans laquelle M représente le titane, le zirconium ou le hafnium et les R, identiques ou différents, désignent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

10 Les radicaux alcoyles en C_1 à C_{24} parmi lesquels sont choisis les radicaux R des tétraalcoxydes utilisés comme catalyseurs dans le procédé suivant l'invention sont par exemple tels que méthyle, éthyle, propyl, isopropyl, butyle, éthylhexyl, décyl, dodécyl, hexadodécyl. Les catalyseurs préférés sont les tétraalcoxydes pour lesquels les radicaux R, identiques ou
15 différents, sont des radicaux alcoyles en C_1 à C_8 . Des exemples de tels catalyseurs sont notamment $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(O\text{-}isoC_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_5H_{11})_4$, $Zr(OC_6H_{13})_4$, $Hf(OC_2H_5)_4$, $Hf(OC_4H_9)_4$, $Hf(O\text{-}isoC_3H_7)_4$.

 Le catalyseur utilisé dans ce procédé suivant l'invention peut consister uniquement en un ou plusieurs des tétraalcoxydes de formule
20 $M(OR)_4$ définis précédemment. Il peut encore être formé par l'association d'un ou plusieurs de ces tétraalcoxydes avec un ou plusieurs alcoolates alcalins ou alcalino-terreux de formule $(R_1O)_pY$ dans laquelle R_1 désigne un reste hydrocarboné, avantageusement un reste alcoyle en C_1 à C_{24} , et de préférence en C_1 à C_8 , Y représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et p
25 est la valence de Y. Les quantités d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux et de tétraalcoxydes de zirconium ou de hafnium que l'on associe pour constituer le catalyseur mixte peuvent varier dans de larges limites. On préfère toutefois utiliser des quantités d'alcoolate et de tétraalcoxydes telles que la proportion molaire d'alcoolate soit sensiblement égale à la proportion molaire de
30 tétraalcoxyde.

 La proportion pondérale de catalyseur, c'est-à-dire du ou des tétraalcoxydes lorsque le catalyseur ne renferme pas d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux ou bien de l'ensemble du ou des tétraalcoxydes et du ou des alcoolates alcalins ou alcalino-terreux lorsque le catalyseur est formé par
35 l'association de ces deux types de composés, varie avantageusement de 0,01 à 5 % du poids du mélange du polyamide dicarboxylique avec le polyoxyalcoylène glycol, et se situe de préférence entre 0,05 et 2 % de ce poids.

A titre d'exemple d'autres dérivés on peut citer aussi les sels du métal (M) en particulier les sels de (M) et d'un acide organique et les sels complexes entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique. Avantageusement l'acide organique peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide lauryque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide cyclohexane carboxylique, l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique et l'acide crotonique. Les acides acétique et propionique sont particulièrement préférés. Avantageusement M est le zirconium. Ces sels peuvent s'appeler sels de zirconyle. La demanderesse sans être liée par cette explication pense que ces sels de zirconium et d'un acide organique ou les sels complexes cités plus haut libèrent ZrO^{++} au cours du procédé. On utilise le produit vendu sous le nom d'acétate de zirconyle. La quantité à utiliser est la même que pour les dérivés $M(OR)_4$.

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A, et EP 613919.

S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

On ferme et on chauffe le réacteur sous agitation comme dans la première étape du procédé en deux étapes décrit plus haut. La pression s'établit entre 5 et 30 bars. Quand elle n'évolue plus on met le réacteur sous pression réduite tout en maintenant une agitation vigoureuse des réactifs fondus. La réaction est suivie comme précédemment pour le procédé en deux étapes.

Le catalyseur utilisé dans le procédé en une étape est de préférence un sel du métal (M) et d'un acide organique ou un sel complexe entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique.

- 5 L'ingrédient (B) peut également être un polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide comprenant des sulfonates d'acides dicarboxyliques soit comme limiteurs de chaîne du bloc polyamide soit associés à une diamine comme l'un des monomères constitutifs du bloc polyamide et ayant des blocs polyethers constitués essentiellement de motifs
10 oxyde d'alkylène, comme décrit dans la demande internationale PCT/FR00/02889.

S'agissant du compatibilisant C, celui-ci peut être tout copolymère à blocs comprenant au moins un bloc polymérisé comprenant du styrène et au moins un bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle.

- 15 Le bloc polymérisé comprenant du styrène est généralement présent dans C à raison de 20 à 80 % en poids.

* Le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle est généralement présent dans C à raison de 20 à 80% en poids.

- 20 Le bloc polymérisé comprenant du styrène a généralement une température de transition vitreuse supérieure à 100°C et comprend de préférence au moins 50 % en poids de styrène. Le bloc polymérisé comprenant du styrène peut également comprendre un époxyde insaturé (obtenu par copolymérisation), ce dernier étant de préférence le méthacrylate de glycidyle. L'époxyde insaturé peut être présent à raison de 0,01% à 5% en
25 poids dans le bloc polymérisé comprenant du styrène.

- Le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle a généralement une température de transition vitreuse supérieure à 100°C et comprend de préférence plus de 50% en poids de méthacrylate de méthyle. Le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle peut également
30 comprendre un époxyde insaturé (obtenu par copolymérisation), ce dernier étant de préférence le méthacrylate de glycidyle. L'époxyde insaturé peut être présent à raison de 0,01% à 5% en poids dans le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle.

- 35 Le copolymère à blocs comprenant au moins un bloc polymérisé comprenant du styrène et au moins un bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle peut également être greffé par un époxyde insaturé, de préférence le méthacrylate de glycidyle.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et

- 5 - les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

Dans le bloc comprenant du styrène, une partie du styrène peut être
10 remplacé par des monomères insaturés copolymérisables avec le styrène, à titre d'exemple on peut citer l'alpha-méthylstyrène et les esters (meth)acryliques. Dans ce cas, le bloc comprenant du styrène est un copolymère du styrène dont on peut citer comme exemple, les copolymères styrène-alpha-méthylstyrène, les copolymères styrène-chlorostyrène, les
15 copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-isoprène, les copolymères styrène-chlorure de vinyle, les copolymères styrène-acétate de vinyle, les copolymères styrène-acrylate d'alkyle (acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'octyle, de phényle), les copolymères styrène - méthacrylate d'alkyle (méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de
20 phényle), les copolymères styrène - -chloroacrylate de méthyle et les copolymères styrène - acrylonitrile - acrylate d'alkyle.

Notamment, C peut être :

- un copolymère dibloc comprenant un bloc d'un polymère du styrène et un bloc d'un polymère du méthacrylate de méthyle ;
- 25 - un copolymère dibloc comprenant un bloc d'un polymère du styrène et un bloc de poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de glycidyle) ;
- un copolymère dibloc polymère du styrène-polymère du méthacrylate de méthyle, ledit copolymère étant greffé par du méthacrylate
30 de glycidyle ;
- un copolymère dibloc comprenant un bloc d'homopolystyrène et un bloc d'homopolyméthacrylate de méthyle ;
- un copolymère dibloc comprenant un bloc d'homopolystyrène et un bloc de poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de glycidyle) ;
- 35 - un copolymère dibloc homopolystyrène-homopolyméthacrylate de méthyle ledit copolymère étant greffé par du méthacrylate de glycidyle ;
- un copolymère dibloc comprenant un bloc de polystyrène-co-méthacrylate de glycidyle et un bloc de polyméthacrylate de méthyle ;

- un copolymère dibloc comprenant un bloc de polystyrène-co méthacrylate de glycidyle et un bloc de poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de glycidyle);

- 5 Par ailleurs, C peut également être un copolymère tribloc S-B-M, S représentant le bloc polymérisé comprenant du styrène, M représentant le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle, B représentant un bloc élastomérique ayant un température de transition vitreuse (Tg) inférieure à 5°C, de préférence inférieure à 0°C et de manière encore préférée
10 inférieure à -40°C.

- Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi
15 avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90° C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0° C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés.
20 On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles.

- Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (meth)acrylate d'alkyle, on obtient les Tg suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate: l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle, (-54°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate
25 d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle.

De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

Ainsi, C peut être :

- 30 - un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est un bloc d'un polymère du styrène, B est un bloc de polybutadiène, et M est un bloc d'un polymère du méthacrylate de méthyle ;
- un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est un bloc d'homopolystyrène, B est un bloc de polybutadiène, et M est un bloc
35 d'homopolyméthacrylate de méthyle ;

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un ou plusieurs compatibilisants C.

Le compatibilisant C peut notamment être préparée par les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée en présence de radical libre stable (généralement un nitroxyde) sur le principe de l'enseignement du EP 927727. Les SBM peuvent être obtenus par voie anionique.

L'antistatisme augmente avec la proportion de (B) et pour des quantités égales de (B) avec la proportion de motifs oxyde d'éthylène contenus dans (B).

Selon l'application, on pourra préférer inclure une proportion de (B) suffisante pour l'obtention au niveau de la composition finale d'une résistivité superficielle mesurée selon la norme IEC93 inférieure à $5 \cdot 10^{13} \Omega/\square$. Selon l'application, on pourra préférer inclure une proportion de (B) en proportion suffisante pour que la composition finale ait une résistivité volumique mesurée selon la norme IEC93 inférieure à $5 \cdot 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$.

La quantité de (B)+(C) est avantageusement de 5 à 30 parties pour 95 à 70 parties de (A) et de préférence de 10 à 20 pour 90 à 80 parties de (A). Le rapport (B)/(C) est avantageusement compris entre 4 et 10. La quantité de C dans la composition peut aller de 0,5 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de composition.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant des charges minérales (talc, Ca_3CO , kaolin ...), des renforts (fibre de verre, fibre minérale, fibre de carbone, ...), des stabilisants (thermique, UV), des agents ignifugeants et des colorants.

Les compositions de l'invention se préparent par les techniques habituelles des thermoplastiques telles que par exemple par extrusion ou à l'aide de mélangeurs baxis.

La présente invention concerne aussi les objets fabriqués avec les compositions précédentes ; ce sont par exemple des films, des tubes, des plaques, des emballages, des boîtiers d'ordinateurs, de télécopieur ou de téléphone.

Dans les exemples qui suivent, on utilise les abréviations suivantes :

- GMA: méthacrylate de glycidyle ;
- MAM: méthacrylate de méthyle ;
- SM : polystyrène-bloc-polyméthacrylate de méthyle ;
- SM/GMA: polystyrène-bloc polyméthacrylate de méthyle greffé/copolymérisé par du méthacrylate de glycidyle ;
- PEG: polyéthylène glycol ;
- PMMA: polyméthacrylate de méthyle ;

- Mw: masse moléculaire moyenne en masse ;
 - Mn: masse moléculaire moyenne en nombre ;
 - Mw/Mn: polydispersité
 - 5 - Rv: résistivité volumique ($\Omega \cdot \text{cm}$)
 - Rs: résistivité superficielle (Ω/\square)
 - HO-TEMPO : 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy habituellement commercialisé sous la dénomination 4-hydroxy TEMPO ;
 - SEC: chromatographie d'exclusion stérique ;
 - 10 - LAC: chromatographie d'adsorption liquide ;
 - GPC: chromatographie à perméation de gel ;
 - RMN: résonance magnétique nucléaire ;
 - TEM: microscopie électronique à transmission ;
- Dans les exemples qui suivent, on utilise les ingrédients suivants :
- 15 - PS 4241 : copolymère styrène – butadiène. Ce copolymère a un indice de fluidité à 200°C sous 5 kg compris entre 3 et 5 g/10 min (norme ISO 1133:91) Il est également caractérisé par une température Vicat de 97°C (norme ISO 306A50) . Ce copolymère présente une teneur en styrène d'environ 95% en poids. Ce copolymère est commercialisé par la société
 - 20 ATOFINA sous la marque Lacqrene.
 - MH1657 : copolyéther-bloc-amide ayant des blocs polyamide 6 de masse molaire moyenne en nombre 1500 et des blocs PEG de masse molaire moyenne en nombre 1500 ; le point de fusion est de 204°C. Ce copolymère est commercialisé par la société ATOFINA sous la marque
 - 25 Pebax MH1657.
 - SM: il s'agit d'un copolymère à bloc polystyrène-bloc-(polyméthacrylate de méthyle) préparé par polymérisation radicalaire contrôlée avec une $M_w = 106\ 000$ et une polydispersité de 2,1. Le taux de styrène est de 61 % en poids.
 - 30 - SM/GMA: il s'agit d'un copolymère à bloc polystyrène-bloc-(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de glycidyle) préparé par polymérisation radicalaire contrôlée avec une $M_w = 108\ 700$ et une polydispersité de 2.0. Le taux de styrène est de 65 % en poids et il contient 0.4 % en poids de GMA.
 - 35 Dans les exemples qui suivent, on a utilisé les techniques de caractérisation suivantes :
 - Propriétés mécaniques :

Les compositions obtenues sont injectées sur presse à des températures de 220 à 240°C sous forme d'haltères, de barreaux ou de plaques. Les haltères permettent d'effectuer les essais de traction de la norme ISO R527 et les barreaux sont utilisés pour le choc Charpy entaillé suivant la norme ISO 179:93 1eA.

- Propriétés antistatiques :

Des plaques de dimensions suivantes 100x100x2 mm³ sont moulées par injection et permettent d'effectuer les essais de mesure de résistivité suivant la norme IEC-93.

Dans les tableaux, on donne la résistivité volumique mesurée en ohm.cm, la résistivité surfacique mesurée en ohm/□; on donne également les propriétés obtenues en traction.

Tous les essais sont effectués à 23°C. Les plaques sont conditionnées à 50% d'humidité pendant 15 jours avant d'être testées pour la mesure de la résistivité de surface.

EXEMPLES 1 A 6

a) préparation de compatibilisants C (Description du mode opératoire de la synthèse de SM et SM/GMA)

On utilise deux réacteurs double-enveloppe en acier, en cascade. Les réacteurs sont reliés par une tuyauterie calorifugée et enroulée de cordon chauffant évitant tout refroidissement pendant la coulée.

Le styrène, le solvant, l'amorceur et le OH-TEMPO (de la famille des nitroxydes) sont introduits dans le réacteur sous pression atmosphérique, puis chauffé à 140°C. Une étude cinétique est effectuée sur le mélange réactionnel et c'est pourquoi des prélèvements sont effectués à partir du moment où la température du mélange réactionnel atteint environ 130°C. Tous ces prélèvements sont flashés (à 170°C dans une cloche sous vide) afin de déterminer le taux de conversion du styrène en polystyrène. Après environ 60-70% de conversion en polystyrène, on ajoute en une seule addition le méthacrylate de méthyle préalablement chauffé dans le réacteur du haut à 100°C.

Le mélange réactionnel est porté à environ 140°C pendant à peu près 3 heures et ensuite soumis à une dévolatilisation de façon à éliminer les espèces volatiles. Le copolymère est récupéré sous forme de granulés.

Le tableau suivant présente les quantités de réactifs engagées dans la première étape de la synthèse pour ces deux essais.

Ingrédients utilisés	Synthèse d'un polystyrène-b-PMMA (SM)	Synthèse d'un polystyrène-b-(PMMAgGMA) (SM/GMA)
Styrène en g.	2850	2850
Ethylbenzene en g.	500	500
HO-TEMPO en g.	3.51	3.51
Peroxyde de dicumyle en g.	5.61	5.61
Méthacrylate de méthyle en g	6650	6555
Méthacrylate de glycidyle en g	0	95
Temps de polymérisation du styrène en min	120	150
Temps de copolymérisation en min	150	150

Conditions expérimentales :

- Température du bain d'huile : 160°C, Température du condenseur : -
 5 20°C. L'origine des temps pour la conversion du styrène est choisie lorsque la température du milieu de polymérisation atteint 130°C.

- La quantité de MAM (ou mélange MAM/GMA) est préchauffée à ébullition avant d'être additionnée au mélange réactionnel. La température du bain d'huile est laissée constante à 160°C. La vanne du condenseur est en
 10 position fermée. La température se stabilise en augmentant la pression dans le réacteur (P=1,5 bar) à 120°C. Le produit est ensuite récupéré sous forme de granulés. Le produit est analysé en LAC, GPC et RMN ainsi qu'en TEM après avoir réalisé un film par évaporation lente dans le chloroforme.
- En suppléments de ces analyses SEC, des analyses LAC quantitatives ont
 15 été réalisées. Avec cette technique, il a alors été possible de quantifier les taux d'homopolystyrène et d'homopMMA présents dans le mélange réactionnel, puis de déterminer la composition massique en polystyrène et PMMA des copolymères. Enfin, une analyse RMN du mélange réactionnel nous a également permis de déterminer les taux de triade MMM, SMS et
 20 MMS représentatif de copolymère à bloc ou statistique (MMM = trois unités de MAM voisins, SMS = unité de styrène suivi par MAM qui est suivi par S, et MMS = unité de MAM suivi par MAM qui est suivi par styrène). La détermination de ce taux permet de caractériser la structuration du

copolymère à bloc. Un pourcentage de 100 % de triade MMM signifie une structuration parfaite.

L'ensemble des résultats est fournis dans le tableau suivant :

	SM	SM/GMA
Mw (g/mole).	106 000	108 700
Mw/Mn	2,1	2
% PS brut (en poids).	61	65
% GMA	0	0,4
% en poids d' homopolystyrène	29	30
% en poids de Copolymère	71	70
Composition moyenne copolymère PS/PMMA	45/55	
% triade MMM	74	

5

L'ensemble de ces résultats montrent que les produits obtenus sont riches en copolymères à blocs puisque à la fois le taux d'homopolystyrène est voisin de 30 %, qu'il n'y a pas d'homopolymère de PMMA et qu'enfin le taux de triade MMM est supérieur à 70 %. De plus les analyses TEM de ces produits montrent des structures lamellaires. Quel que soit l'essai, la structure obtenue est toujours de type lamellaire dans la totalité de l'espace. On peut noter que les lamelles de polystyrène sont gonflées par de l'homopolystyrène puisque les épaisseurs de ces lamelles sont plus importantes que celles de PMMA bien que la composition du copolymère soit de l'ordre de 50/50.

10

15

Le copolymère à bloc polystyrène-bloc-PMMA présente une teneur en styrène de 45 % en poids et une teneur en MAM de 55 % en poids.

b) préparation de compositions par mélange en extrudeuse.

20

On utilise une extrudeuse double vis Werner et Pfleiderer de diamètre 30mm avec un débit total de 20 kg/h. Ce débit représente la somme des débits des ingrédients utilisés. Les températures de consigne des fourreaux sont de 230 à 250°C. Les joncs issus de la machine sont refroidis dans un bac à eau et sont transformés en granulés. Ces granulés sont injectés sous forme de plaques, de barreaux ou d'haltères à des températures similaires (230 à 250°C).

25

Les résultats reportés dans le tableau ci-dessus permettent de mettre en évidence l'action compatibilisante des copolymère bloc SM et SM/GMA. Les copolymères à bloc ont été utilisés tels qu'obtenus sans séparation par rapport à l'homopolystyrène qui lui était mélangé. Cet homopolystyrène peut

être considéré comme étant une résine styrénique (A). Dans le tableau de résultats ci-dessous, les quantités de SM et de SM/GMA indiquées correspondent à des quantités de copolymère purs. Les quantités d'homopolystyrène apportées lors de l'ajout de copolymère à bloc sont

5 rapportées dans la deuxième ligne du tableau.

Exemple n°	1	2	3	4	5	6
PS 4241	100	90	88	88	86	86
homopolystyrène			0,6	0,6	1,2	1,2
MH 1657		10	10	10	10	10
polystyrène-b-PMMA			1,4		2,8	
polystyrène-b-(PMMAGMA)				1,4		2,8
Rv $\Omega \cdot \text{cm}$	1,40E+17	8,20E+13	2,50E+15	2,60E+15	2,50E+16	2,60E+15
Rs Ω/\square	2,30E+15	1,10E+12	3,70E+12	3,00E+12	1,10E+13	3,90E+12
Charpy entaillé iso 179:93 1eA						
+23°C kJ/m ²	11,1	7,1	8,6	11,1	10,9	11,1
Traction rupture 23°C iso 527:93-1B, v=50mm/min						
sigma seuil (Mpa)	27,4	24,4	25	25,5	25,8	26
% seuil	1,4	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5
sigma rupture (Mpa)	22,7	17	19,4	21,9	22,1	22,4
% rupture	56,3	24,2	36,5	54,6	55,5	59

En effet, l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture sont améliorées tandis que les propriétés d'impact de la matrice sont conservées et que la composition est rendue antistatique.

10

L'influence des copolymères à bloc est aussi visible au niveau de la taille des particules. Pour l'essai 1, la taille des particules est de l'ordre de 1µm alors que pour les exemples 5 et 6, celle-ci est diminuée de moitié (0,5 µm). La réduction de la taille des particules s'accompagne généralement

15 d'une meilleure action compatibilisante du copolymère bloc.

REVENDEICATIONS

□□□□□

1. composition comprenant pour 100 parties en poids :
5 - 99 à 60 parties en poids d'un polymère styrénique (A),
- 1 à 40 parties en poids de (B) + (C),

(B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène $-(C_2H_4-O)-$, (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères à blocs comprenant au moins un
10 bloc polymérisé comprenant du styrène et au moins un bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle, le rapport en masse (B)/(C) étant compris entre 2 et 10.

- 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (B) est en proportion suffisante pour que la composition finale ait une résistivité
15 superficielle mesurée selon la norme IEC93 Inférieure à $5.10^{13} \Omega/\square$.

3 Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle (B) est en proportion suffisante pour que la composition finale ait une une résistivité volumique mesurée selon la norme IEC93 inférieure à $5.10^{16} \Omega.cm$.

- 20 4 Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle (A) comprend plus de 50 % de styrène.

5 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la quantité de (C) va de 0,5 à 5 parties en poids dans 100 parties en poids de composition.

- 25 6 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le bloc polymérisé comprenant du styrène est présent dans C à raison de 20 à 80 % en poids.

- 7 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de
30 méthyle est présent dans C à raison de 20 à 80% en poids.

8 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le bloc polymérisé comprenant du styrène comprend au moins 50 % en poids de styrène.

- 9 Le bloc polymérisé comprenant du styrène comprends du
35 méthacrylate de glycidyle.

10 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle comprend plus de 50% en poids de méthacrylate de méthyle.

- 11 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle comprends du méthacrylate de glycidyle.
- 5 12 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère à blocs comprenant au moins un bloc polymérisé comprenant du styrène et au moins un bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle est greffé par le méthacrylate de glycidyle.
- 10 13 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que (A) est un copolymère styrène-butadiène.
- 14 Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la quantité de (B)+(C) est de 5 à 30 parties pour 95 à 70 parties de (A).
- 15 15 Composition selon la revendication précédente dans laquelle la quantité de (B)+(C) est de 10 à 20 pour 90 à 80 parties de (A).
- 20 16 Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que (C) est un copolymère tribloc S-B-M, S représentant le bloc polymérisé comprenant du styrène, M représentant le bloc polymérisé comprenant du méthacrylate de méthyle, B représentant un bloc élastomérique ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 5°C.
- 17 Objets fabriqués dans une composition selon l'une des revendications précédentes.
- 25 18 Utilisation de l'objet de la revendication précédente pour entrer en contact avec des composants électroniques.



2820138

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 598725
FR 0101214

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 582 659 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 5 décembre 1986 (1986-12-05) * revendications; exemples * ---	1-16	C08L25/10 C09K3/16
A	FR 2 519 012 A (ATO CHIMIE) 1 juillet 1983 (1983-07-01) * revendications; exemples * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 octobre 2001		DE LOS ARCOS, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			

2

EPO FORM 1503 12.95 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0101214 FA 598725**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'01-10-2001

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2582659	A	05-12-1986	FR	2582659 A1	05-12-1986
FR 2519012	A	01-07-1983	FR	2519012 A1	01-07-1983
			CH	656136 A5	13-06-1986
			DE	3242827 A1	07-07-1983
			GB	2112789 A ,B	27-07-1983
			IT	1155450 B	28-01-1987
			JP	1834474 C	29-03-1994
			JP	4005691 B	03-02-1992
			JP	58118838 A	15-07-1983